

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

7/5/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004137649

WPI Acc No: 1984-283189/198446

XRAM Acc No: C84-120153

Polyester or polyether acrylate or methacrylate prodn. - by
esterification followed by reaction of residual acrylic or methacrylic
acid with polyepoxide cpd.

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: BUTHE I; JACOBI M; LEHNERER W; LENZ W; SCHORNICK G

Number of Countries: 009 Number of Patents: 004

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3316593 | A | 19841108 | DE 3316593 | A | 19830506 | 198446 B |
| EP 126341 | A | 19841128 | EP 84104853 | A | 19840430 | 198448 |
| DE 3476535 | G | 19890309 | | | | 198911 |
| EP 126341 | B | 19890201 | | | | 198916 |

Priority Applications (No Type Date): DE 3316593 A 19830506

Cited Patents: A3...8705; BE 681520; DE 1248660; DE 2003579; DE 2758019; EP
127766; EP 54105; FR 2029567; FR 2316253; GB 1400978; No-SR.Pub; US
4330643

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|--|--|
| DE 3316593 | A | | 16 | | |
|------------|---|--|----|--|--|

| | | | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|
| EP 126341 | A | G | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

| | | | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|
| EP 126341 | B | G | | | |
|-----------|---|---|--|--|--|

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): EP 126341 A

A process for preparing an ester of acrylic or methacrylic acid with a hydroxyl-containing organic compound, which comprises esterifying a saturated polyester which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule and may contain ether groups or a saturated polyether which contains no fewer than 2 free hydroxyl groups per molecule, this polyester or polyether having an average molecular weight Mn of from 400 to 4,000, with from 100 to 150 mol%, based on the OH groups of the polyester or polyether, of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of an acidic esterification catalyst and one or more hydrocarbons forming an azeotropic mixture with water and a small amount of a polymerization inhibitor at elevated temperature with azeotropic removal of the resulting water, after the esterification removing the hydrocarbon by distillation and after neutralization of the esterification catalyst reacting the remaining acrylic or methacrylic acid with an amount, equivalent to the acid number, of an epoxy compound having no fewer than two epoxy groups per molecule until an acid number of less than or equal to 5 mg of KOH/g is obtained.

(7pp)

DE 3316593 A

(Meth)acrylate esters (I) of satd. polyesters (opt. contg. ether gps.) or polyethers contg. at least 2 OH gps. per mol. and having a no.-av. molecular wt. of 400-4000 are prepd. by reacting the polyester or polyether with 100-150 mole % (based on OH gps.) of (meth)acrylic acid in the presence of an acid catalyst, at least one water-azeotroping hydrocarbon and a small amt. of a polymerisation inhibitor. The reaction is effected at elevated temp. with azeotropic H₂O removal. The hydrocarbon is then distd. off, the catalyst neutralised, and the residual (meth)acrylic acid reacted with an epoxide (II) contg. at least 2 epoxy gps. per mol. in an amt. equiv. to the acid no. until the acid no. is no more than 5 mg KOH/g.

USE/ADVANTAGE - Treatment with (II) eliminates laborious washing (cf. FR2029567, DE2838691 and DE3106570) or vacuum distn. (cf. EP2866). Polyesters or polyethers with low OH functionality can be used (cf. EP54105), giving prods. with low viscosity and low water sensitivity.

0/0

Title Terms: POLYESTER; POLYETHER; ACRYLATE; METHACRYLATE; PRODUCE;
ESTERIFICATION; FOLLOW; REACT; RESIDUE; ACRYLIC; METHACRYLIC; ACID;
POLYEPOXIDE; COMPOUND

Derwent Class: A14; A28

International Patent Class (Additional): C07C-067/08; C07C-069/54;
C08G-063/76; C08G-065/32; C09D-003/64

File Segment: CPI

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 33 16 593 A 1

21 Aktenzeichen: P 33 16 593.9
22 Anmeldetag: 6. 5. 83
43 Offenlegungstag: 8. 11. 84

61 Int. Cl. 3:
C 08 G 63/76
C 08 G 65/32
C 08 G 65/48
C 09 D 3/84
C 09 D 3/80

DE 33 16 593 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Schornick, Gunnar, Dr., 6719 Neuleiningen, DE;
Büthe, Ingolf, Dr., 6737 Böhl-Iggelheim, DE; Jacobi,
Manfred, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Lenz, Werner,
Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Lehnerer, Wolfgang,
Dr., 6710 Frankenthal, DE

Behördenempfang

54 Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure, oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umsetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36505

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxygruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl ≤ 5 mg KOH/g umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 aufweisen.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/36505

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxy-gruppen pro Molekül verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrits verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/36505

9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.

5

10

h

15

20

25

30

35

Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbarer Überzugsmassen, z.B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

10 Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen oder verzweigten Polyestern sind bekannt, z.B. aus FR-A 2 029 567, DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen diesen Fällen werden
15 die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindungen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten Polyestern mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

20 Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen anderen Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird.
25 Eine weitere Möglichkeit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von
30 Triphenylphosphin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung eingesetzte Acrylsäure im Unterschuß vorliegt (max. 90 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zusätzlich nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung
35 von Polyesterolen mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen

08.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/36505

pen voraus. Diese Maßnahmen führen sowohl beim Ausgangs-
polyester als auch bei dem daraus hergestellten Polyester-
acrylat zu höheren Produktviskositäten.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren
zur Herstellung von Estern der (Meth)-acrylsäure mit hy-
droxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern aufzuzei-
gen, das die oben geschilderten Nachteile der Verfahren
des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und ins-
10 besondere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnut-
zung der Einsatzstoffe deutliche Vorteile zeigt und mög-
lichst universell verwendbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren
15 zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure
mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, das
dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte, gegebenen-
falls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2
freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Poly-
20 ether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül
enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durch-
schnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 400 und 4000
aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Grup-
pen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Meth-
25 acrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysa-
tors und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Was-
ser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen
eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfer-
nung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur ver-
30 estert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destil-
lativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungs-
katalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit
einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens
zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbin-
35 dung bis zu einer Säurezahl ≤ 5 mg KOH/g umsetzt.

5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polarität ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wäßrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure
10 im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind Funktionalitäten ≤ 3 , d.h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wasserempfindlichkeit der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten Verarbeitungsviskositäten einzustellen.
15 20

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

25 Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte M_n zwischen 250 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 aufweisen, eignen sich die
30 üblichen.

Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z.B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann
35 dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Schleppmittels

erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Diole kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

Als Triole sind in erster Linie Trimethylolpropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycaprolactondiole und -triole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z.B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht M_n der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 400 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 liegen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/36505

des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers wie üblich, beispielsweise bei 60 bis 140°C verestert. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aromatische, z.B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylol-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen. Das eingesetzte Lösungsmittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinommonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d.h. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, entfernt. Der Veresterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkali-

06.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

9
- 8 -

O.Z. 0050/36505

hydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der
Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung
versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth)acryl-
säure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen
5 bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C bis zu
einer Säurezahl von ≤ 5 mg KOH/g.

10 Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese
Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysie-
rung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. tert.
Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als
besonders vorteilhaft erwiesen.

15 Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise
drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht
epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder
ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether alipha-
tischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxid-
verbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Mole-
20 kühl. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl
angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindun-
gen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktionel-
ler Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des
Pentaerythrits. Beispiele für derartige Polyepoxidverbin-
dungen sind [®]Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epi-
25 kote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxid-
wert: ca. 0,61) der Firma Shell.

30 Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise
>95 %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols
bzw. Polyetherols, weisen die erfindungsgemäß hergestell-
ten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach
der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch
v rbleibende Acrylsäuremenge läßt sich aufgrund der
35 stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindun-

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

10
- 7 -

O.Z. 0050/36505

gen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispielhaft seien lediglich genannt 4-t-
10 -Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandiol-di-acrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropan-triacrylat. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photo-
15 initiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.

20

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozentsen handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Herstellung der Polyesterole

25

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160°C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210°C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange fortge-
30 führt, bis eine Säurezahl <1,5 mg KOH/g erreicht ist.

35

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

11
- 8 -

O.Z. 0050/36505

Tabelle 1

| | | Polyesterole | | | |
|----|-----------------------|--------------|--------|---------|--------|
| | | PES I | PES II | PES III | PES IV |
| 5 | Adipinsäure (Teile) | 780 | 1080 | 876 | 745 |
| | Phthalsäureanhydrid " | 420 | 548 | 444 | 503 |
| | Ethylenglykol " | 600 | 803 | | |
| | Neopentylglykol " | | | 936 | |
| | Hexandiol-1,6 " | | | | 1003 |
| 10 | Trimethylolpropan " | 560 | 496 | 603 | 570 |
| | SZ [mg KOH/g] | 0,6 | 0,7 | 0,9 | 1,3 |
| | OHZ [mg KOH/g] | 320 | 270 | 270 | 246 |

15 Herstellung der Polyesteracrylate

Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammengegeben und auf 100 bis 110°C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktionswasser ausgekreist, bis die
20 angegebene Menge erreicht ist. Anschließend wird das Schleppmittel bei vermindertem Druck (etwa 50 mbar) abgezogen. Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den Katalysator zu. Wird
25 ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so wird die entsprechende wäßrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssigen Acrylsäure wird bei
ca. 110°C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg KOH/g
30 durchgeführt.

08.08.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -¹²

O.Z. 0050/36505

Tabelle 2

| Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|---------|--------|
| verwendetes Polyesterol | PES I | PES II | PES I | PES II | PES II | PES III | PES IV |
| Polyesterol (Teile) | 1250 | 1250 | 1380 | 1200 | 1360 | 1400 | 1400 |
| Acrylsäure | 582 | 582 | 623 | 490 | 518 | 534 | 495 |
| Cyclohexan | 916 | 916 | 1002 | 850 | 939 | 967 | 945 |
| H ₂ SO ₄ | 5,5 | 5,5 | 6 | 5,1 | 5,6 | 5,8 | 5,7 |
| MEHQ | 1,8 | 1,8 | 2,0 | 1,7 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| R _K Kerobit TBK | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 0,8 | 0,95 | 0,95 | 0,95 |
| Phenothiazin | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| NaOH (10 %ige ethan. Lösung) | - | - | 49,1 | - | 46 | 47,3 | 46,5 |
| SZ [mg KOH/g] | 44 | 47 | 38 | 31 | 38 | 40 | 34 |
| DMEA (Teile) | 10,5 | 10,5 | - | 9,7 | - | - | - |
| PTGE | 192 | - | - | 126 | - | - | - |
| R _E Epikote 812 | - | 199 | - | - | - | - | - |
| Epikote 828 | - | - | 230 | - | 227 | 246 | 195 |
| Thiodiglykol | 1 | 1 | 10,2 | 2,5 | 10 | 10,4 | 19 |
| SZ [mg KOH/g] | 2,6 | 2,0 | 4 | 3,5 | 3,2 | 2,6 | 5 |
| 23°C | 47,5 | 27,5 | 24,9 | 41,3 | 24,4 | 26,2 | 4,3 |

nachträglich
überändert

MEHQ = Hydrochinonmonomethylether
DMEA = Dimethylethanolamin
PTGE = Pentaerythrittriglycidylether

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid,
969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teil-
5 le Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure wer-
den zusammengegeben und aufgeheizt. Nachdem 170 Teile Was-
ser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teil-
le Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester,
1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zuge-
10 setzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist
(130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung
des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säure-
zahl von 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Di-
methylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodigly-
15 kol zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110°C fortge-
führt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g er-
reicht. Die Viskosität $\eta_{23^\circ\text{C}}$ beträgt 1,7 Pas.

| |
|--------------------------|
| nachträglich geändert |
|--------------------------|

Vergleichsbeispiel

20 Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf
die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann
wird folgendermaßen weiterverfahren: Zur Neutralisation
des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer
25 10 %igen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am
Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. An-
schließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g
257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben.
Man läßt bei 110°C reagieren und erhält eine Säurezahl von
30 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

08.05.88

3316593

BASF Aktiengesellschaft

¹⁴
- 11 -

O.Z. 0050/36505

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden
nach Verdünnen auf Verarbeitungsviskosität und Zusatz
5 eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination
in einer 100 μ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetra-
gen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksil-
bermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbeigeführt.
10 Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Tabelle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wird.

15

20

25

30

35

08.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/36505

Tabelle 3: Lackprüfungen

| Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | Vgl.- bei- spiel |
|--|------|------|------|------|------|-----|------|------|------------------------|
| HDA2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TPGDA | - | 65 | 55 | 65 | 59 | 50 | 31 | 17 | 9 |
| BDK | 1,65 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| BZ | 3,8 | 1,65 | 1,55 | 1,65 | 1,59 | 1,5 | 1,31 | 1,17 | 1,09 |
| MDEA | 3,3 | 3,3 | 3,1 | 3,3 | 3,18 | 3,0 | 2,62 | 2,34 | 2,18 |
| | 4,95 | 4,95 | 4,65 | 4,95 | 4,77 | 4,5 | 3,93 | 3,51 | 3,27 |
| Auslaufzeit (DIN 4, 23°C) | 98 | 78 | 100 | 85 | 100 | 95 | 98 | 100 | 100 |
| Reaktivität (m/min) | 45 | 65 | 55 | 65 | 55 | 40 | 35 | 40 | <5 |
| Pendelhärte (DIN 53 157) | 29 | 39 | 32 | 38 | 31 | 34 | 31 | 42 | - |

HDA 2 = Hexandioldiacrylat
 TPGDA = Tripropylenglykoldiacrylat
 BDK = Benzildimethylketal
 BZ = Benzophenon
 MDEA = Methyl-diethanolamin